

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10338594
PUBLICATION DATE : 22-12-98

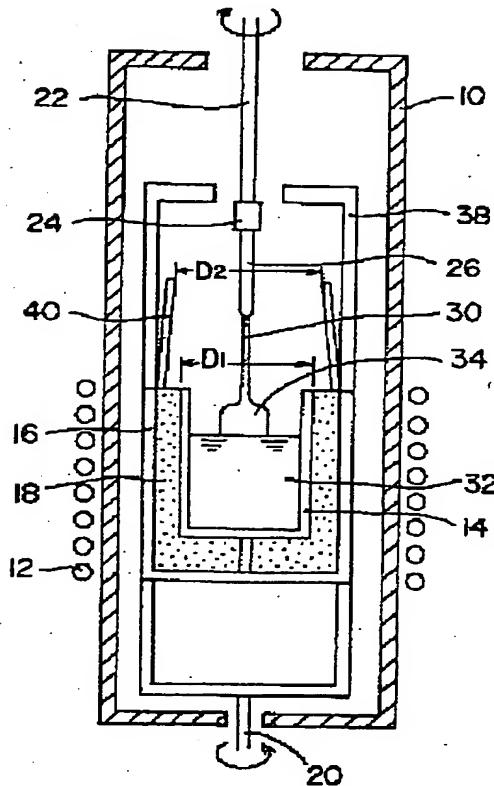
APPLICATION DATE : 03-06-97
APPLICATION NUMBER : 09160597

APPLICANT : FUJI ELELCTROCHEM CO LTD;

INVENTOR : FUJII SHINZO;

INT.CL. : C30B 15/10 C30B 15/14 C30B 29/28

TITLE : APPARATUS FOR GROWING SINGLE CRYSTAL BY PULLING UP METHOD



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to stably grow a high-grade single crystal which is substantially free from crystal defect even when single crystal grown is executed under an atmosphere present with oxygen by using metal iridium for a crucible material and after-heater material.

SOLUTION: This apparatus for growing the single crystal by a pulling up method is constituted by enclosing the outer side of a noble metal crucible 14 having a blind cylindrical shape with a refractory crucible 16 via a thermally insulating packing material 18 installing the after-heater 40 made of the nearly cylindrical noble metal to the upper part of the noble metal crucible, covering the outer side the after-heater with heat insulating refractories 38 and providing the outer sides of the refractory crucible and the heat insulating refractories with high-frequency coils 12 for heating. In such a case, at least either of the noble metal crucible or after-heater is made of iridium and the min. bore of the after-heater is made 20% larger than the bore of the crucible.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-338594

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl.⁸

C 30 B 15/10
15/14
29/28

識別記号

F I

C 30 B 15/10
15/14
29/28

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全5頁)

(21) 出願番号 特願平9-160597

(22) 出願日 平成9年(1997)6月3日

(71) 出願人 000237721

富士電気化学会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 藤井 信三

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学会社内

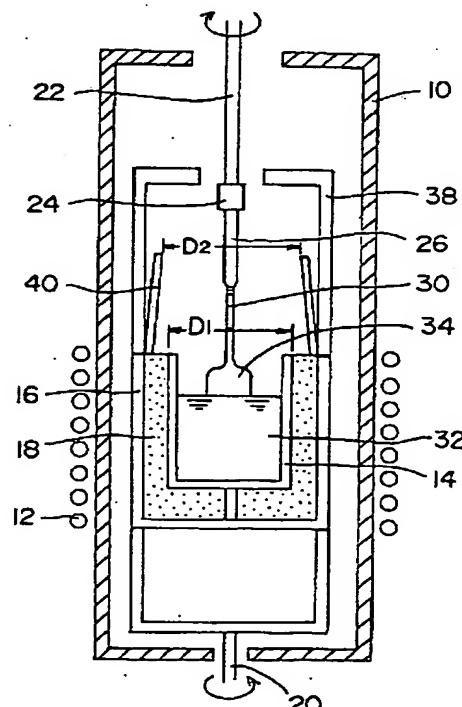
(74) 代理人 弁理士 茂見 穣

(54) 【発明の名称】 引き上げ法による単結晶育成装置

(57) 【要約】

【課題】 ルツボ材やアフターヒータ材に金属イリジウムを使用し、酸素が存在する雰囲気下で単結晶育成を行う場合でも、結晶欠陥が発生し難く、高品位の単結晶を安定的に育成できるようにする。

【解決手段】 有底円筒状の貴金属製のルツボ14の外側を、断熱充填材18を介して耐火物ルツボ16で取り囲み、貴金属製のルツボの上部にはほぼ円筒状の貴金属製のアフターヒータ40を設置し、該アフターヒータの外側を間隔をおいて保温耐火物38で覆い、耐火物ルツボ及び保温耐火物の外側に加熱用の高周波コイル12を設置した引き上げ法による単結晶育成装置である。貴金属製のルツボ及びアフターヒータの少なくとも一方がイリジウムからなり、アフターヒータの最小内径をルツボ内径よりも20%以上大きずる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有底円筒状の貴金属製のルツボの外側を、断熱充填材を介して耐火物ルツボで取り囲み、前記貴金属製のルツボの上部にはほぼ円筒状の貴金属製のアフターヒータを設置し、該アフターヒータの外側を間隔をおいて保温耐火物で覆い、前記耐火物ルツボ及び保温耐火物の外側に加熱用の高周波コイルを設置した単結晶育成装置において、

貴金属製のルツボ及びアフターヒータは、その少なくとも一方がイリジウムからなり、アフターヒータの最小内径が貴金属製のルツボ内径よりも20%以上大きいことを特徴とする引き上げ法による単結晶育成装置。

【請求項2】 請求項1記載の単結晶育成装置を使用し、酸素存在の雰囲気中でガーネット単結晶を育成する引き上げ法による単結晶育成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、貴金属製のルツボの上部にアフターヒータを設置した引き上げ法による単結晶育成装置に関し、更に詳しく述べると、貴金属製のルツボとアフターヒータの少なくとも一方がイリジウムからなる場合に、アフターヒータの最小内径をルツボ内径よりも大きくなることによって、育成する単結晶に各種の結晶欠陥が生じるのを防止できるようにした引き上げ法による単結晶育成装置に関するものである。この技術は、特にガドリニウム・ガリウム・ガーネット単結晶のような高融点の単結晶を酸素含有雰囲気で育成する場合に有効である。

【0002】

【従来の技術】 単結晶の育成方法は様々であるが、その一つに引き上げ法がある。これは、ルツボ中の原料融液に種結晶を接触させ、結晶又はルツボあるいはその双方を回転させながら前記種結晶を徐々に引き上げることによって単結晶を育成する方法である。

【0003】 引き上げ法で用いられる従来の単結晶育成装置の一例を図3に示す。堅型の炉体10は、外周部に加熱用の高周波コイル12を有し、内部に貴金属（本明細書において「貴金属」とは白金族の金属あるいはその合金のような耐熱性に富む高融点金属材料をいう）製のルツボ14が収容される。貴金属製のルツボ14は、その外側が間隔をおいて耐火物ルツボ16で取り囲まれた状態であり、両者の間にバブルアルミナなどの断熱充填材18を充填することで保持される。なお耐火物ルツボ16は、下端部でルツボ保持軸20によって回転自在に支えられ、該ルツボ保持軸20は回転駆動機構（図示せず）によって一定速度で回転できるように構成されている。種結晶30は、引き上げ軸22の下端にチャック24によって吊り下げた種結晶ホルダ26に取り付けられる。なお引き上げ軸22は、回転昇降駆動機構（図示せず）によって回転自在で且つ昇降自在であり、所定の速

度で回転し昇降できるように構成されている。

【0004】 炉体10の内部の貴金属製のルツボ14の上部には、アフターヒータ36を設置する。また耐火物ルツボ16の上部には、前記アフターヒータ36を取り囲むように保温耐火物38を設ける。アフターヒータ36は、ほぼ円筒状の貴金属体であって、高周波コイル12によって発熱し、引き上げられる育成単結晶34に適度の温度勾配を付与するものであって、それによって結晶のクラック防止等を図る。従来用いられていたアフターヒータ36は、貴金属製のルツボ14の上端から連続し（アフターヒータ36の下端の内径が貴金属製のルツボ14の内径に等しい）、上端の内径が貴金属製のルツボ14の内径よりも小さい円錐台状である。

【0005】 貵金属製のルツボ14中の融液32に種結晶30を接触させ、引き上げ軸22とルツボ保持軸20の双方を互いに逆方向に回転させながら種結晶30を引き上げることで育成単結晶34が引き上げられる。

【0006】 貴金属製のルツボの材料としては、一般には白金が用いられるが、白金製のルツボは機械的な強度や熱的安定などの関係から1500°C程度以下の融点の単結晶の育成にしか適用できない。しかし、ガドリニウム・ガリウム・ガーネット単結晶は、融点が1700～1800°Cであり、そのように融点が1500°Cを超える単結晶の育成には、ルツボあるいはアフターヒータの材料として融点の高い金属イリジウムが用いられる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、ルツボ材やアフターヒータ材として金属イリジウムを使用し、酸素が存在する雰囲気下で単結晶育成を行うと、製造時間や温度にもよるが、特に結晶育成時間が長い場合に、育成した単結晶中に種々の結晶欠陥が発生し、結晶品位が低下したり、結晶品位がばらつく等の問題が生じている。

【0008】 本発明の目的は、ルツボ材やアフターヒータ材に金属イリジウムを使用し、酸素が存在する雰囲気下で単結晶育成を行う場合でも、結晶欠陥が発生し難く、高品位の単結晶を安定的に育成できるような引き上げ法による単結晶育成装置を提供することである。また本発明の他の目的は、高品位のガーネット単結晶を育成できる方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、有底円筒状の貴金属（白金族の金属またはその合金）製のルツボの外側を、断熱充填材を介して耐火物ルツボで取り囲み、前記貴金属製のルツボの上部にはほぼ円筒状の貴金属製のアフターヒータを設置し、該アフターヒータの外側を間隔をおいて保温耐火物で覆い、前記耐火物ルツボ及び保温耐火物の外側に加熱用の高周波コイルを設置した引き上げ法による単結晶育成装置である。ここで本発明の特徴は、前記貴金属製のルツボ及びアフターヒータの少なくとも一方がイリジウムからなる場合に、アフターヒータ

の最小内径をルツボ内径よりも20%以上大きくした点にある。

【0010】前記のように1500°C以上の高融点の単結晶育成には、ルツボ材あるいはアフターヒータ材として金属イリジウムが用いられている。その理由は、金属イリジウムの融点が高く、高温での機械的強度が高いことによる。(因に、白金製のルツボは1500°C以上では軟化するために使用できない。)ところがイリジウムは、酸素存在の雰囲気下では約800°Cで酸化が始まって酸化イリジウムが生じ、1000°Cでは酸化イリジウムとして揮発する性質がある。そのため、イリジウムをルツボやアフターヒータの素材として使用し、結晶を酸素存在雰囲気下で製造すると、酸化イリジウムとして揮発して、相対的に環境温度の低いアフターヒータの上端部や保温耐火物の内面に析出する現象が見られる。

【0011】従来装置を用いて単結晶を育成した場合、結晶欠陥が多く生じる理由は、単結晶育成時間が長くなつてアフターヒータ上端部に析出した酸化イリジウムがある程度の大きさになると、その酸化イリジウム(イリジウムスラグと呼ばれる)が炉体内的雰囲気ガスの対流などの影響を受けて剥がれ落ち、その一部がルツボ内に落するがあり、それが融液界面上を漂い、場合によって育成中の単結晶に取り込まれるためにあることが判明した。酸化イリジウムの蒸散を抑えれば、このような問題は解決できるが、単結晶の育成条件などの制約から、蒸散自体を抑えることは困難である。そこで本発明では、結晶欠陥を引き起こす原因となるイリジウムスラグがルツボ内へ落下するのを防ぐため、アフターヒータの最小内径を貴金属製のルツボ内径よりも20%以上大きく設定する。実際に、このようなアフターヒータを使用すると、アフターヒータ上端部への酸化イリジウムの析出量が減少し、万一落下しても融液内への混入を防止でき、高品位の単結晶を育成できることが確認された。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に係る単結晶育成装置の例を図1及び図2に示す。基本的にはアフターヒータの形状を除けば図3に示した従来技術と同様であつてよいので、説明を簡略化するために、対応する部材には同一符号を付す。

【0013】図1に示す例は、円錐台状のアフターヒータ40を使用する例である。堅型の炉体10は、外周部に加熱用の高周波コイル12を有し、内部にイリジウム製のルツボ14が収容される。そのルツボ14は、その外側が間隔をおいて耐火物ルツボ16で取り囲まれた状態であり、両者の間にバブルアルミナ(アルミナの粉末)などの断熱充填材18を充填することで保持される。なお耐火物ルツボ16は、下端部でルツボ保持軸20によって回転自在に支えられ、該ルツボ保持軸20は回転駆動機構(図示せず)によって一定速度で回転できるように構成されている。種結晶30は、引き上げ軸2

2の下端にチャック24によって吊り下げた種結晶ホルダ26に取り付けられる。なお引き上げ軸22は、回転昇降駆動機構(図示せず)によって回転自在で且つ昇降自在であり、所定の速度で回転し昇降できるように構成されている。

【0014】炉体10の内部のイリジウム製のルツボ14の上部には、アフターヒータ40を設置する。また耐火物ルツボ16の上部には、前記アフターヒータ40を取り囲むように保温耐火物38を設ける。アフターヒータ40は、金属イリジウム製であり、ほぼ円筒状であるが、外観は上端の内径が下端の内径よりも小さい円錐台状である。本発明ではアフターヒータ40の最小内径(上端での内径)D₂がイリジウム製のルツボ14の内径D₁よりも20%以上大きくしてある。そのため、アフターヒータ40はバブルアルミナ等からなる断熱充填材18の上に設置している。

【0015】図2に示す例は、直円筒状のアフターヒータ42を使用する例である。基本的な構造は、前記図1に示すものと同様である。アフターヒータ42は、イリジウム製である。本発明ではアフターヒータ42の最小内径(直円筒状であるから全て同じ内径をもつ)D₃がイリジウム製のルツボ14の内径D₁よりも20%以上大きくしてある。そのため、アフターヒータ42はバブルアルミナ等からなる断熱充填材18の上に設置している。

【0016】また本発明は、上記のような単結晶育成装置を使用し、酸素存在の雰囲気中でガーネット単結晶を育成する引き上げ法による単結晶育成方法である。ガーネット単結晶は、LPE法による磁性ガーネット単結晶膜を製造する際の基板として有用な材料である。その融点は1700~1800°Cであり、数%以下の酸素雰囲気で育成する。そのため本発明は特に有効である。

【0017】

【実施例】外径100mm、高さ100mmのイリジウム製のルツボ内に、育成する単結晶の原料であるGd₂O₃及びGa₂O₃の所定量を入れ、高周波コイルに通電することによって原料を1700°C以上に加熱し、融液を得た。通常の方法に従い、種結晶を接触させ、ゆっくりと回転させながら3mm/時の一定速度で引き上げ、直径50mm、長さ100mmのガドリニウム・ガリウム・ガーネット(GGG)単結晶を育成した。その際の炉体内部は、酸素含有窒素雰囲気(N₂+2vol%O₂)である。

【0018】アフターヒータの形状と寸法を種々変えてGGG単結晶を育成した結果を表1に示す。9種の実験例のうち、実験例1は従来技術に相当するものであり、*印を付した実験例5~9は本発明の例である。表1において、アフターヒータはAHと略記している。なお各実験例で使用したアフターヒータも、ルツボと同様、イリジウム製である。

【0019】実験例1及び実験例3では、単結晶育成後、アフターヒータ上端部に多量のイリジウム蒸散物が付着しており、育成した単結晶にはイリジウム混入に起因すると思われる結晶転位が多く発生していて、結晶としては低品位なものであった。実験例2及び4では、アフターヒータ上端部へのイリジウム蒸散物の付着量はそれほど多くはなかったが、育成した単結晶にはイリジウ

ム混入に起因すると思われる結晶転位が多く発生していて、結晶としては低品位なものであった。それに対して実験例5～9では、アフターヒータ上端部にはイリジウム蒸散物は殆ど付着しておらず、育成した単結晶には結晶転位が極めて少なく、高品位の単結晶が得られた。

【0020】

【表1】

	AH形状	AH最小内径	AH最小内径／ルツボ内径	AH上端部析出物量	結晶品位
実験例1	円錐台状	80mm	80%	多	低
実験例2	円錐台状	110mm	11.0%	中	低
実験例3	直円筒状	100mm	100%	多	低
実験例4	直円筒状	115mm	11.5%	中	低
*実験例5	円錐台状	120mm	12.0%	少	高
*実験例6	直円筒状	120mm	12.0%	少	高
*実験例7	直円筒状	130mm	13.0%	少	高
*実験例8	直円筒状	140mm	14.0%	少	高
*実験例9	直円筒状	150mm	15.0%	少	高

【0021】

【発明の効果】本発明は上記のように、アフターヒータの最小内径をルツボ内径よりも20%以上大きくしたことにより、アフターヒータ上端部にイリジウム蒸散物が付着し難くなり、長時間にわたる単結晶育成工程で、万一付着したイリジウムスラグが落下しても、ルツボ内には入り込まないため、育成した単結晶の品位を高く維持でき、歩留りが向上する効果が得られる。また本発明によって、高品位のガーネット単結晶を安定的に歩留りよく製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る単結晶育成装置の一実施例を示す説明図。

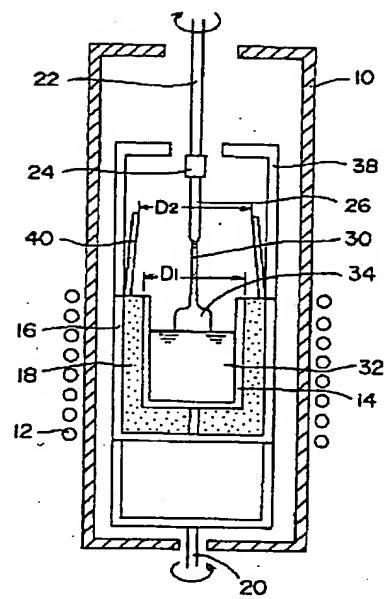
【図2】本発明に係る単結晶育成装置の他の実施例を示す説明図。

【図3】従来技術の一例を示す説明図。

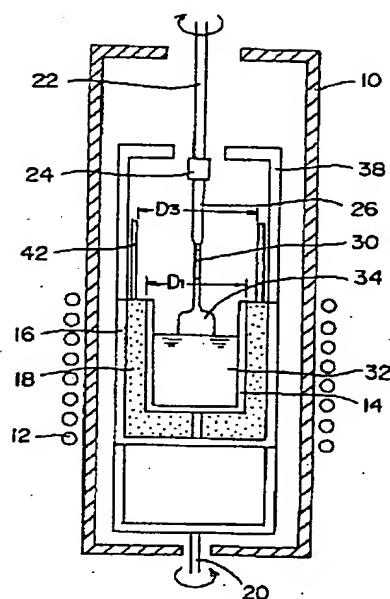
【符号の説明】

- 10 炉体
- 12 高周波コイル
- 14 貴金属製のルツボ
- 16 耐火物ルツボ
- 18 断熱充填材
- 30 種結晶
- 34 育成単結晶
- 38 保温耐火物
- 40, 42 アフターヒータ

【図1】



【図2】



【図3】

